

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-270893

⑬ Int. Cl. 識別記号 特許庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月8日

D 21 H 3/02
C 08 K 5/04
C 08 L 33/14
CAM
L HW 7167-4J
L JV 7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 製紙用サイズ剤組成物

⑯ 特 願 昭62-106033

⑰ 出 願 昭62(1987)4月28日

⑱ 発 明 者 石 川 好 秀 兵庫県加古川市加古川町木村91番地
⑲ 発 明 者 浜 田 正 男 兵庫県加古川市野口町長砂240番地の10
⑳ 出 願 人 播磨化成工業株式会社 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4
㉑ 代 理 人 弁理士 竹安 英雄

明 細 書

1. 発明の名称

製紙用サイズ剤組成物

2. 特許請求の範囲

- 1 カチオン性ビニルモノマー15~75モル%、芳香族ビニルモノマー5~40モル%、水溶性非イオン性ビニルモノマー5~50モル%及び炭素数8~22の炭化水素基を有する疎水性ビニルモノマー1~15モル%を含む水溶性又は水分散性コポリマーと、疎水性物質とを含有することを特徴とする、製紙用サイズ剤組成物
- 2 カチオン性ビニルモノマーが、ジメチルアミノエチルメタクリレートであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物
- 3 カチオン性ビニルモノマーが、メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物
- 4 カチオン性ビニルモノマーが、N,N-ジメチルア

- ミノプロビルアクリルアמידであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物
- 5 芳香族ビニルモノマーがスチレンであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物
- 6 水溶性非イオン性ビニルモノマーが、アクリルアמידであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物
- 7 水溶性非イオン性ビニルモノマーが、メタアクリルアמידであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物
- 8 疎水性ビニルモノマーが、2-エチルヘキシルメタクリレートであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物
- 9 疎水性ビニルモノマーが、ラウリルメタクリレートであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物
- 10 疎水性ビニルモノマーが、ラウリルメタクリレートであることを特徴とする、特許請求の範囲

図第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

11. 疎水性ビニルモノマーが、ステアリルメタクリレート、紙がボロボロになる、いわゆる酸性紙の問題が生クリレートであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の製紙用サイズ剤組成物

12. 疎水性物質がアルキルケテンダイマーである、紙の繊維と反応し易いアルキルケテンダイマーを使用

ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製紙用サイズ剤組成物

13. 発明の詳細な説明、産業上の利用分野

本発明は、製紙用のサイズ剤組成物に関するものであって、特にアルキルケテンダイマー系サイ

ズ剤に関するものである。従来、製紙用のサイズ剤として、

従来から製紙用サイズ剤としてはロジン系サイ

ズ剤が汎用されている。しかしながらロジン系サ

イズ剤においては、定着剤として硫酸バンドが不

可欠であり、抄造工程において抄造系の液が酸性

を示し、設備を損傷するなどの問題があった。また

このサイズ剤を使用して抄造した紙を長期間保

存すると、硫酸バンドが分解して酸を生じ、その

酸によって繊維が著しく劣化して紙力が低下し、

紙がボロボロになる、いわゆる酸性紙の問題が生

ずることとなる。そのため近年硫酸バンドを使用せず、中性又は

アルカリ性での抄造に関心が払われ、セルローズ

と反応し易いアルキルケテンダイマーを使用

したサイズ剤が開発され、広く使用されるように

なっている。このアルキルケテンダイマー系サイ

ズ剤は、アルキルケテンダイマーをカチオン澱粉

等のカチオン性分散剤で分散したものであって、

示されるものであって、その例として、オクタデシルケテンダイマー、ヘキサデシルケテンダイマー、テトラデシルケテンダイマー、ドデシルケテンダイマー等が挙げられ、又天然脂肪酸混合物から合成されるケテンダイマーを使用することもできる。

また置換コハク酸無水物は、一般構造式

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{C} - \text{CH}_2 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{O} \quad \text{C} - \text{CH} - \text{R} \\
 \parallel \\
 \text{O}
 \end{array}$$

(Rは炭素数8~26の炭化水素基を示す。)

ルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドまたは本発明における芳香族ビニルモノマーとして、さらに水溶性非イオン性ビニルモノマーとしては、アクリルアミド又はメタクリルアミドが適当であり、さらにN-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ジメチルアクリルアミド等を使用することも可能である。

本発明におけるコポリマーに含まれるカチオン性ビニルモノマーとしては、アクリル酸又はメタクリル酸と、第三級若しくは第四級アミノ基を有するアルコール又はアミンとのエステル又はアミドが適当である。その具体的な例としては、2-メチルアミンエチルメタクリレート、メタクリル酸エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等が挙げられる。

本発明における水溶性又は水分散性コポリマーは、以上のカチオン性ビニルモノマーを15~70重量%、好ましくは2~10重量%を、芳香族ビニルモノマーを5~40重量%、好ましくは10~30重量%投入し、攪拌して分散させる。このときの温度は、高温になると疎水性物質が水と反応してサイズ効果を損なう恐れがあるため、100℃以下、さらに好ましくは80℃以下とするべきである。

共重合反応は、前述の各モノマーの混合物を、また本発明のサイズ剤組成物には、サイズ効果をもたない範囲内において、分散安定剤、乳化剤、増粘剤等を添加することもできる。分散安定剤としては、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、メチルエチルケトン、トルエン等が使用される。また反応開始剤は、使用する溶媒に溶解するものを使用すればよく、2,2'-アゾイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アモニオプロピロニトリル)等が適当である。

本発明の製紙用サイズ剤は、上記コポリマーと、カチオン性及びその四級化物ポリジメチルアミンエチルメ

タクリレート及びその四級化物並びにこれらのモノマーとアクリルアミドとの共重合物を挙げる事ができる。

また本発明のサイズ剤組成物は、ホモミキサー、ホモジナイザー、乳化器等を使用して、水不溶性物質の粒子径を、5μ以下、好ましくは1μ以下に整えるのが望ましい。粒子径が大きいと、サイズ剤の安定性が劣り、またサイズ剤としての性能も低下する。

本発明のサイズ剤組成物のパルプに対する添加量は、目的とする紙に要求されるサイズ度に応じて変化するが、パルプに対して0.01~2重量%が適当である。

発明の効果

而して本発明によれば、抄紙後のサイズ効果の発現が早く、且つ長期に亘って貯蔵しても均質な分散状態を損うことがなく、性能の劣化することのない、特にアルキルケテンダイマー系として適した製紙用サイズ剤を提供することができるのである。

実施例

以下本発明の実施例を説明する。

コポリマーの合成

イソプロピルアルコール100gを、攪拌機、温度計、過流冷却器及び滴下漏斗を備えた500cc四つ口フラスコに仕込み、窒素ガスで充分脱気した後過流温度まで昇温する。

前記各モノマーを合計100g、イソプロピルアルコール100g及びアゾビスイソブチルニトリル1.0gの混合液を2時間かけて滴下する。さらに5時間その温度に保ちながら反応溶液中のイソプロピルアルコール約100gを溜去する。然る後温水400gを加え、加温してイソプロピルアルコールを溜去する。さらに温度及びpHを調整し、固形分濃度20重量%、pH3.5のポリマーの水溶液又は水分散物を得た。これを合成例1~5及び比較合成例1~4とする。

各合成例及び比較合成例における各モノマーの組成は次の表1に示す通りである。なお組成

表1

モノマー	合成例					比較合成例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
カチオン性ビニルモノマー									
ジメチルアミノエチルメタクリレート		20	35		60			10	
メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド	30	20				30			55
N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド				40			30		
芳香族ビニルモノマー									
ステレン	30	30	25	35	20	30	4	40	40
水溶性非イオン性ビニルモノマー									
アクリルアミド	37	27			14	40	55	45	4
メタクリルアミド				30	20				
陰水性ビニルモノマー									
2-エチルヘキシルメタクリレート			10				11		
ラクリルメタクリレート		3		5				5	
ステアрилメタクリレート	3				6				3

アルキルケテンダイマーの調製

硬化牛脂脂肪酸クロライドを、ベンゼン中においてトリエチルアミンの存在下で反応させ、得られた混合アルキルケテンダイマーを得た。このアルキルケテンダイマーについてモノメチルアミン消費量測定法によりアルキルケテンダイマーの純度を測定したところ、その消費量は50mg/gであった。

サイズ剤組成物の調整

前記アルキルケテンダイマー1.60g(実施例6及び7については2.10g)を70℃に加熱し、これに前記各合成例及び比較合成例のコポリマーの水溶液又は水分散物2.00gと水6.40g(実施例6及び7については5.90g)を添加して混合した。これを70℃に加熱しながらホモミキサーで5分間予備分散させた後、同温度でピストン型高压乳化機(300kg/cm²)に1回通して分散させた。然る後直ちに冷却し、実施例1~7及び比較例1~4の、アルキルケテンダイマー分散液を得た。各分散液の固形分

は、20重量%である。

各実施例及び比較例の組成は、次の表2に示す通りである。

表2

サイズ剤 組成物	アルキルケテン ダイマー (重量%)	コポリマー (重量%)
実施例1	16	4 (合成例1)
実施例2	16	4 (合成例2)
実施例3	16	4 (合成例3)
実施例4	16	4 (合成例4)
実施例5	16	4 (合成例5)
実施例6	21	4 (合成例1)
実施例7	21	4 (合成例3)
比較例1	16	4 (比較合成例1)
比較例2	16	4 (比較合成例2)
比較例3	16	4 (比較合成例3)
比較例4	16	4 (比較合成例4)

安定性試験

各実施例及び比較例で得られた分散液を30℃の温度で貯蔵して、1ヶ月後の性状の変化を見た。

安定性試験の結果は、次の表3に示す通りであった。

表3

例	性状
実施例1	製造直後と性状はほとんど変化なし
実施例2	〃
実施例3	〃
実施例4	〃
実施例5	〃
実施例6	〃
実施例7	〃
比較例1	や、増粘 析出粒子が見られる
比較例2	増粘し、クリーム状
比較例3	〃
比較例4	2層に分離し、上部はクリーム状

サイズ剤性能試験

次に、製紙用サイズ剤としての性能を試験した。この試験においては比較として、市販のアルキルケテンダイマー系サイズ剤（不揮発分20重量%、pH3.4）についても併せて試験した。

試験方法

カナディアン・スタンダード・フリーネス410種のバルブ(LBK P/NBK P=7/3)の2%水性スラリーに、填料として重質炭酸カルシウム粉をバルブ固形分に対して20重量%及び、サイズ剤として各実施例及び比較例の水溶性分散液を含有不揮発分の対バルブ固形分比率として0.15重量%をそれぞれ添加した後、タッピ・スタンダード・シートマシンを使用して抄紙した。得られた湿紙を5kg/m²で1分間プレスして脱水し、湿紙水分含有量を60±1%とした。

この湿紙を回転式ドラムドライヤーで90～95℃で8.0秒間乾燥して手抄紙を得た。得ら

れた手抄紙の秤量は、6.4±2.0%のものであった。

試験1

この手抄紙について、抄紙した後直ちにステキヒトサイズ度(JIS-P 8.1.2.2)を測定した。

試験2

また前述の手抄紙について、抄紙した後20℃、湿度65%の条件下で24時間調湿処理をし、然る後、同様にステキヒトサイズ度を測定した。

特開昭63-270893 (6)

試験結果 剤ではサイズ度が大幅に低下しているにも拘らず、
試験結果を表4に示す。本発明のサイズ剤ではサイズ度の低下はほとんど
見られない。

サイズ剤 組成物	添加量 (%)	ステキヒトサイズ度(秒)	
		試験1	試験2
実施例1	0.15	14.2	20.2
実施例2	"	12.8	19.5
実施例3	"	12.5	19.5
実施例4	"	12.0	19.3
実施例5	"	11.5	18.3
実施例6	"	15.0	21.2
実施例7	"	14.0	21.0
市販品	"	7.3	16.5

従って本発明のサイズ剤は、中性紙を製造する
ためのアルキルケテンダイマー系製紙用サイズ剤
として、極めて優れた性能を有するものであるこ
とが理解できる。

出願人 播磨化成工業株式会社
代理人 弁理士 竹安英雄



先の安定性試験の結果及び上記表からも明らか
のように、本発明の製紙用サイズ剤は、調製した
後長期間の保存に対して極めて安定であって、性
状の変化がない。また本発明のサイズ剤を使用し
て抄紙した紙は、サイズ度が高く、しかもサイズ
効果の発現が早い。さらに長期間保存した後のサ
イズ剤を使用した場合においては、従来のサイズ